

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/48, 7/06</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/12592</b> (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01432 (22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/11478 29 septembre 1995 (29.09.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).	(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
<p>(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIAL, INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER WITH A POLYSILOXANE BACKBONE GRAFTED BY NON-SILICONE ORGANIC MONOMERS AND AT LEAST ONE ANIONIC POLYMER</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIÈRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLY-MÈRE SILICONE GREFFE À SQUELETTE POLYSILOXANIQUE GREFFE PAR DES MONOMÈRES ORGANIQUES NON-SILICONES ET AU MOINS UN POLYMÈRE ANIONIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane backbone grafted by non-silicone organic monomers and at least one anionic polymer, wherein the weight ratio of the anionic polymer to the silicone-grafted polymer is 0.25-15. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère anionique dans un rapport en poids polymère anionique/polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15. Les compositions selon l'invention sont utilisées en particulier comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES  
COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE A SQUELETTE  
POLYSILOXANIQUE GREFFE PAR DES MONOMERES ORGANIQUES NON-  
SILICONES ET AU MOINS UN POLYMERE ANIONIQUE

5

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère anionique.

10

On connaît dans l'état de la technique des polymères siliconé greffé tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP-A-0582152 et WO 93/23009. Ces polymères sont proposés dans les compositions capillaires pour leurs propriétés coiffantes. Cependant, lorsque l'on utilise ces polymères, la tenue de la coiffure et le toucher des

15

cheveux ne sont pas satisfaisants.

La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un polymère siliconé greffé avec au moins un polymère anionique dans un rapport en poids polymère anionique / polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15, on

20

obtenait des propriétés de toucher et de douceur des cheveux sensiblement supérieures à celles obtenues avec chaque polymère utilisé seul.

25

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère anionique dans un rapport en poids polymère anionique / polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15.

30

Dans ce qui suit, on entend désigner par polymère siliconé, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les

35

atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\text{=Si-O-Si=}$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement

liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $C_1$ - $C_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés qui doivent être utilisés sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane  $(=Si-O-)_n$ ) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

Ces polymères siliconés peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $=Si-H$  et des groupements vinyliques  $CH_2=CH-$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-SH$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les

3

enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

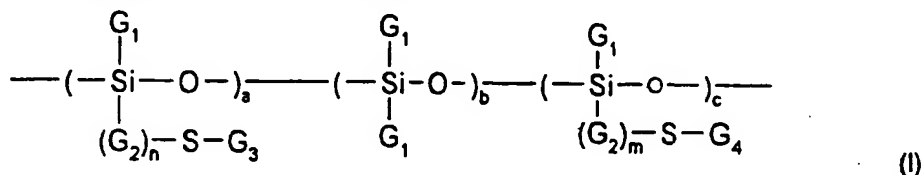
Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniaque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique alcooliques et/ou les esters d'acide méthacrylique alcooliques. Les alcools sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

35

4.

Une famille de polymères siliconés greffés particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



- 5 dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)
- 10 polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.
- 15 De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
  - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$ , de
  - 20 préférence un radical propylène ;
  - $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
  - $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au
  - 25 moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle( $C_1$ - $C_{10}$ ), de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un

30 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

5

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

5

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

- 10 Le polymère siliconé greffé est utilisé de préférence en une quantité allant de 0,01 à 15% en poids du poids total de la composition. Encore plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 10% en poids.

Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère anionique connu en soi. Ces polymères sont de préférence des polymères fixants, c'est à dire ayant pour fonction de fixer temporairement la forme de la coiffure.

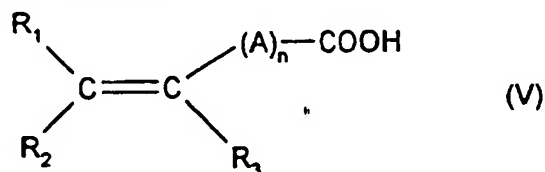
- 15

Bien entendu, on peut utiliser un ou plusieurs polymères anioniques.

Ainsi, les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

- 20

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



25

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

- 30

6

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

5 Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères  
10 d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère  
15 monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide  
20 éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la  
25 dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester  
30 vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545,  
35 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant



7

dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

- 5 D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.
- 10 Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont
- 15 monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

- 20 Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- 25 - les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.
- 30 - les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont
- 35 décrits dans le brevet FR 2.198.719.

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

- 5 Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butyl benzoate de vinyle/acide crotonique et les
- 10 terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthyl-
- 15 vinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF et le copolymère acétate de
- 20 vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

- Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le
- 25 copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF,
- 30 le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

- Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion aqueuse de
- 35 particules de polymères insolubles.

Le rapport en poids polymère anionique/polymère siliconé greffé est de préférence compris entre 0,3 et 8

5 Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent représenter de 0,1 % à 20 % en poids, de préférence de 0,2 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement  
10 acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les  
15 alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de  
20 particules.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou  
25 synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée  
30 facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne  
35 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

10

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

5 Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux.

Elles sont plus particulièrement des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de  
10 coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement  
15 des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

20

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs  
25 mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que  
30 définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. (Dans ce qui suit MA signifie Matière Active).

11

**EXEMPLE 1**

Spray de coiffage en flacon pompe

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure  
polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl  
thio-3 acide polyméthacrylate de méthyle 5 g
- 5 - Terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutyl  
acrylamide ( ULTRAHOLD STRONG de BASF) 1 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%  
des deux polymères qsp
- Ethanol qsp 100 g

10

**EXEMPLE 2**

Shampooing

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure  
polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3  
acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 1 g
- 15 - Lauryl (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> 70/30) éther sulfate de sodium oxyéthyléné  
à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28 %  
de MA vendu sous le nom d'Empicol ESB 3/FL par la société  
Albright et Wilson 10 g MA
- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 28 % de MA 4 g MA
- 20 - Terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate  
de vinyle vendu sous le nom de Résine 28-29-30 par National  
Starch (neutralisée par NaOH). 1 g MA
- Parfum, séquestrant, conservateur
- Eau q.s.p. 100 g

25

Le pH est ajusté à 7,5 par l'addition de soude.

**EXEMPLE 3**

Spray de coiffage en flacon pompe

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure  
polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl  
thio-3 acide polyméthacrylique et groupements  
propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 0,5 g
- Terpolymère acide méthacrylique / acrylate d'éthyle /  
acrylate de-tertiobutyle ( LUVIMER 100 P de BASF) 5 g
- 35 - Aminométhylpropanol neutralisation à 100%  
des deux polymères qsp

	12	
- Eau	qsp	100 g

**EXEMPLE 4** Spray de coiffage en flacon pompe

5	- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle	2 g
10	- Copolymère acide méthacrylique / acide acrylique / acrylate d'éthyle / méthacrylate de méthyle en dispersion aqueuse à 25 % ( AMERHOLD DR 25 de AMERCHOL )	7 g MA
	- Eau	qsp 100 g

**EXEMPLE 5** Spray de coiffage en aérosol

15	- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle	5 g
20	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/ tertio-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) tel que décrit et préparé dans le brevet FR 2.697.160	2,5 g
	- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé et du copolymère non siliconé	qsp
	- Ethanol	qsp 100 g

Schéma de pressurisation :

	- Composition ci-dessus :	80 g
	- Mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane (23/55/22), vendu sous la dénomination	
30	"AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE	5 g
	- 1,1-difluoroéthane ( SOLKANE 152 A de SOLVAY )	15 g

13

### EXAMPLE 6

### Spray de coiffage en aérosol

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 5  | - Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle | 4,6 g  |
|    | - Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/tertio-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) tel que décrit et préparé dans le brevet FR 2.697.160  | 3 g    |
| 10 | - Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé et du copolymère non siliconé qsp   |        |
|    | - Ethanol   | 38,5 g |
|    | - Eau qsp   | 100 g  |

**Schéma de pressurisation :**

- |    |                           |      |
|----|---------------------------|------|
| 15 | - Composition ci-dessus : | 65g  |
|    | - Diméthyléther           | 35 g |

### EXAMPLE 7

On a préparé deux compositions selon l'invention A et B et on les a comparé aux compositions C et D contenant chacune un seul des deux polymères et à la composition E qui contient les deux polymères mais dans un rapport non compris dans l'invention. Les cinq compositions ont été conditionnées dans un flacon-pompe. Un panel de 5 testeurs expérimentés a évalué la douceur des cheveux après traitement avec ces compositions.

25

La notation allait de 0 (mauvais) à 5 (excellent), c'est à dire allant de pas du tout doux à extrêmement doux.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après :

En gMA	A (Invention)	B (Invention)	C (Comparatif)	D (Comparatif)	E (Comparatif)
PSV <sup>(1)</sup>	0,5	1	1,5	—	1,3
GANTREZ ES 425 <sup>(2)</sup>	1	0,5	—	1,5	0,2
AMP <sup>(3)</sup> neutralisation à 100% du ou des polymères	qs	qs	qs	qs	qs
Eau qsp	100	100	100	100	100
R	2	0,5	-	-	0,15
Douceur	4	4,25	3,5	3,5	3,25

R = GANTREZ ES 425 / PSV

5 <sup>(1)</sup>PSV : Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle.

<sup>(2)</sup>GANTREZ ES 425 : Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu par la société ISP

10 <sup>(3)</sup>AMP : Amino-2 méthyl-2 propanol

Les cheveux traités avec les compositions A et B selon l'invention sont plus doux que ceux traités avec les compositions ne contenant qu'un seul des deux polymères. Lorsque les deux polymères sont présents dans un rapport qui n'est pas compris  
15 entre 0,25 et 15 (Composition E), il n'y a pas d'amélioration de la douceur des cheveux par rapport aux polymères utilisés seuls (Compositions C et D).



15  
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère anionique dans un rapport en poids polymère anionique / polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.
6. Composition selon la revendications 3, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de

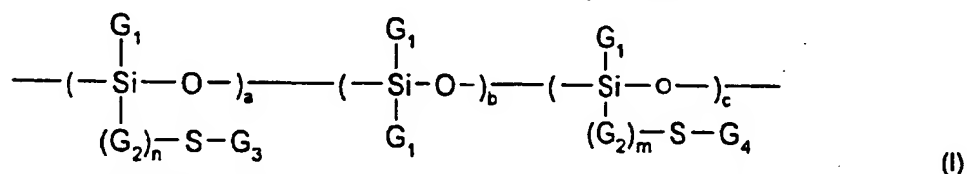
16

monomères, parmi les esters d'acide acrylique et d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

7. Composition selon la revendications 6, caractérisée par le fait que le monomère  
 5 organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de  
 10 tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo)  
 15 polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés  
 20 comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un  
 25 reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier  
 30 allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

17

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- 5 -  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ .

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- 10 - les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins
- 15 un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé greffé varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

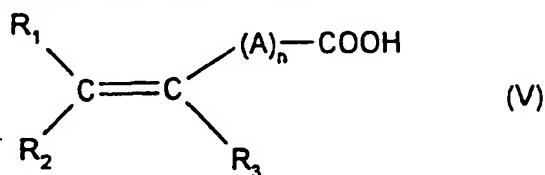
20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,1 à 10% en poids.

25

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :

- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono
- 30 ou diacides carboxyliques insaturés de formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier de 0 à 10,  $A$  désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement

18

méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un

5 groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle ;

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le polymère  
10 anionique est choisi parmi :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;

15

B) les copolymères des acides acrylique ou méthacryliques avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés ; les copolymères de ce type  
20 comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur  
25 chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ;

30

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou  
35 méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou

méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

5

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- 10 - les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des
- 15 dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié ;
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ;
- 20 - le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait le rapport en poids polymère anionique / polymère siliconé greffé est compris entre 0,3 et 8.

25

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que le polymère anionique est utilisé en une quantité allant de 0, 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,2 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10 % en poids.

30

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les

35 protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.
21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules .
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

21

28. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 96/01432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,95 23581 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 8 September 1995 see claims ---	1-28
A	US,A,4 983 418 (CAROLYN S. MURPHY ET AL) 8 January 1991 see claims ---	1-28
A	EP,A,0 463 780 (UNILEVER PLC) 2 January 1992 see claims ---	1-28
A	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE., LTD) 26 September 1990 see claims --- -/--	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 1996

Date of mailing of the international search report

03.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 96/01432

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 370 764 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 30 May 1990 see claims ---	1-28
A	EP,A,0 437 075 (DOW CORNING CORPORATION) 17 July 1991 see claims ---	1-28
A	US,A,5 034 218 (LANE A. DUVEL) 23 July 1991 see claims ---	1-28
A	WO,A,93 23009 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25 November 1993 cited in the application see claims ---	1-28
A	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 February 1995 cited in the application see claims ---	1-28
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.,LTD) 9 February 1994 cited in the application see claims -----	1-28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.  
PCT/FR 96/01432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9523581	08-09-95	AU-A- 1883595 CA-A- 2184169	18-09-95 08-09-95
US-A-4983418	08-01-91	AU-B- 641137 AU-A- 4899890 CA-A,C 2003391 DE-D- 68915547 DE-T- 68915547 EP-A- 0431219 JP-A- 3145414	16-09-93 09-05-91 30-04-91 30-06-94 12-01-95 12-06-91 20-06-91
EP-A-463780	02-01-92	GB-A- 2245279 AT-T- 133064 AU-B- 636231 AU-A- 7846091 CA-A,C 2022901 DE-D- 69116448 DE-T- 69116448 ES-T- 2082139 JP-A- 4243812 JP-B- 6021051	02-01-92 15-02-96 22-04-93 02-01-92 21-12-91 29-02-96 20-06-96 16-03-96 31-08-92 23-03-94
EP-A-388582	26-09-90	JP-A- 2247110 JP-A- 2250812 JP-A- 2132141 JP-A- 2258709 JP-A- 2279617 DE-D- 69014358 DE-T- 69014358 US-A- 5061481 US-A- 5219560 JP-A- 3008432	02-10-90 08-10-90 21-05-90 19-10-90 15-11-90 12-01-95 14-06-95 29-10-91 15-06-93 16-01-91
EP-A-370764	30-05-90	US-A- 4983383 AT-T- 117539 CA-A,C 2003393 DE-D- 68920834 DE-T- 68920834 ES-T- 2066865 PT-B- 92352	08-01-91 15-02-95 21-05-90 09-03-95 28-09-95 16-03-95 18-07-95

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-370764		AU-B- 623218	07-05-92
		AU-A- 4899690	09-05-91
		JP-A- 3184906	12-08-91
-----			
EP-A-437075	17-07-91	CA-A- 2033576	10-07-91
		DE-D- 69005283	27-01-94
		JP-A- 4210905	03-08-92
-----			
US-A-5034218	23-07-91	AT-T- 129403	15-11-95
		AU-B- 639810	05-08-93
		AU-A- 8040491	16-01-92
		CA-A- 2046994	14-01-92
		DE-D- 69114063	30-11-95
		DE-T- 69114063	04-04-96
		EP-A- 0466184	15-01-92
		JP-A- 4230310	19-08-92
		US-A- 5114706	19-05-92
-----			
WO-A-9323009	25-11-93	DE-D- 69303371	01-08-96
		EP-A- 0639969	01-03-95
		ES-T- 2089822	01-10-96
		JP-T- 7508027	07-09-95
		US-A- 5468477	21-11-95
-----			
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477	21-11-95
		EP-A- 0714275	05-06-96
-----			
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825	05-04-94
		US-A- 5362485	08-11-94
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des : Internationale No

PCT/FR 96/01432

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 370 764 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 30 Mai 1990 voir revendications ---	1-28
A	EP,A,0 437 075 (DOW CORNING CORPORATION) 17 Juillet 1991 voir revendications ---	1-28
A	US,A,5 034 218 (LANE A. DUVEL) 23 Juillet 1991 voir revendications ---	1-28
A	WO,A,93 23009 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25 Novembre 1993 cité dans la demande voir revendications ---	1-28
A	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 Février 1995 cité dans la demande voir revendications ---	1-28
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.,LTD) 9 Février 1994 cité dans la demande voir revendications -----	1-28

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. : Internationale No  
PCT/FR 96/01432

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,95 23581 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 8 Septembre 1995 voir revendications ---	1-28
A	US,A,4 983 418 (CAROLYN S. MURPHY ET AL) 8 Janvier 1991 voir revendications ---	1-28
A	EP,A,0 463 780 (UNILEVER PLC) 2 Janvier 1992 voir revendications ---	1-28
A	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE., LTD) 26 Septembre 1990 voir revendications ---	1-28
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités

- \* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \* "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \* "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \* "X" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \* "Y" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \* "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Novembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.12.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De : *le* Internationale No

PCT/FR 96/01432

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9523581	08-09-95	AU-A- 1883595	18-09-95
		CA-A- 2184169	08-09-95
-----			
US-A-4983418	08-01-91	AU-B- 641137	16-09-93
		AU-A- 4899890	09-05-91
		CA-A,C 2003391	30-04-91
		DE-D- 68915547	30-06-94
		DE-T- 68915547	12-01-95
		EP-A- 0431219	12-06-91
		JP-A- 3145414	20-06-91
-----			
EP-A-463780	02-01-92	GB-A- 2245279	02-01-92
		AT-T- 133064	15-02-96
		AU-B- 636231	22-04-93
		AU-A- 7846091	02-01-92
		CA-A,C 2022901	21-12-91
		DE-D- 69116448	29-02-96
		DE-T- 69116448	20-06-96
		ES-T- 2082139	16-03-96
		JP-A- 4243812	31-08-92
		JP-B- 6021051	23-03-94
-----			
EP-A-388582	26-09-90	JP-A- 2247110	02-10-90
		JP-A- 2250812	08-10-90
		JP-A- 2132141	21-05-90
		JP-A- 2258709	19-10-90
		JP-A- 2279617	15-11-90
		DE-D- 69014358	12-01-95
		DE-T- 69014358	14-06-95
		US-A- 5061481	29-10-91
		US-A- 5219560	15-06-93
		JP-A- 3008432	16-01-91
-----			
EP-A-370764	30-05-90	US-A- 4983383	08-01-91
		AT-T- 117539	15-02-95
		CA-A,C 2003393	21-05-90
		DE-D- 68920834	09-03-95
		DE-T- 68920834	28-09-95
		ES-T- 2066865	16-03-95
		PT-B- 92352	18-07-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Union Internationale No  
PCT/FR 96/01432

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-370764		AU-B- 623218 AU-A- 4899690 JP-A- 3184906	07-05-92 09-05-91 12-08-91
EP-A-437075	17-07-91	CA-A- 2033576 DE-D- 69005283 JP-A- 4210905	10-07-91 27-01-94 03-08-92
US-A-5034218	23-07-91	AT-T- 129403 AU-B- 639810 AU-A- 8040491 CA-A- 2046994 DE-D- 69114063 DE-T- 69114063 EP-A- 0466184 JP-A- 4230310 US-A- 5114706	15-11-95 05-08-93 16-01-92 14-01-92 30-11-95 04-04-96 15-01-92 19-08-92 19-05-92
WO-A-9323009	25-11-93	DE-D- 69303371 EP-A- 0639969 ES-T- 2089822 JP-T- 7508027 US-A- 5468477	01-08-96 01-03-95 01-10-96 07-09-95 21-11-95
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477 EP-A- 0714275	21-11-95 05-06-96
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825 US-A- 5362485	05-04-94 08-11-94

